

Cinética de reacciones químicas a través de observables

Fernández Sánchez Lilia^{1,*}, Corral López Elpidio², Soto Téllez María de la Luz², Hernández Martínez Leonardo², Estrada Guerrero José María Daniel².

¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

² Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

* Autor para correspondencia: lfs@correo.azc.uam.mx

1

Recibido: día/mes/año

Aceptado: día/mes/año

Palabras clave

Observables, cinética, estadística.

Keywords

Observable, kinetic, statistical.

RESUMEN

El concepto de observable en la cinética química es un tema poco abordado en los cursos y textos del tema. Este artículo muestra ejemplos en donde la velocidad de reacción se monitorea a través de métodos indirectos de medir la concentración en el tiempo. Consiste en medir el valor de una propiedad física llamada observable que es proporcional a la concentración de alguno de los reactantes o productos. Esta propiedad puede ser tratada con métodos estadísticos no aplicados en los textos de cinética por lo que será un procedimiento alternativo al tradicional, en donde los datos se aplican directamente al método cinético requerido. El tratamiento cinético con observables y ajustes estadísticos desarrollan competencias para el tratamiento de datos y uso de métodos fisicoquímicos indirectos.

ABSTRACT

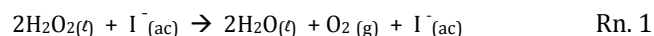
The concept of observable in chemical kinetics is a subject rarely addressed in the courses and texts the subject. This article shows examples where the reaction rate is monitored through indirect methods of measuring the concentration in time. It consists in measuring the value of a physical property called observable which is proportional to the concentration of any of the reactants or products. This property can be treated with statistical methods are not applied kinetic texts so it will be an alternative to the traditional procedure, where data are applied directly to the required rate method. The kinetic treatment with observable and statistical adjustments, develop skills for data processing and use of indirect physicochemical methods

Introducción

La cinética química estudia la velocidad o rapidez con la que ocurre una reacción (Laidler y Meiser, 1997; Chang, 2002; Brown et al., 1998; Ball, 2004). La velocidad r es la variación de una propiedad del sistema de reacción que cambia con el tiempo $r = \Delta x / \Delta t$, donde x es la propiedad del sistema (concentración, cantidad de moles, presión, conductividad, absorbancia, etc.).

El método químico directo de medir la concentración consiste en realizar titulaciones en reacciones lentas. Los métodos físicos son generalmente más exactos y menos laboriosos que los químicos. En ellos se suele medir una propiedad física del sistema reactivo en función del tiempo que es directamente proporcional a la concentración llamada observable (Harris, 1973) y designada en términos generales como λ . Esto permite seguir la reacción continuamente según se va produciendo.

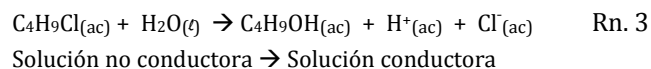
La reacción 1 tiene lugar en fase gaseosa con un cambio en el número total de moles que puede seguirse midiendo la presión P del gas o el volumen V



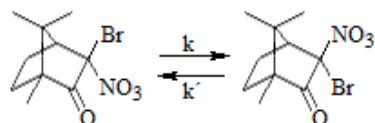
Las reacciones que presentan color en un reactivo o producto pueden seguirse espectrofotométricamente, el observable es la absorbancia A . Reacción 2



Medir la conductividad de una reacción también es un método indirecto para evaluar la concentración, siendo la conductividad el observable. Reacción 3



La rotación óptica α en compuestos ópticamente activos, es un observable que puede emplearse en la ecuación de velocidad integrada para dar seguimiento a la cinética. Reacción 4



Mutarrotación del 1-bromonitroalcanfor

Rn. 4

El tratamiento matemático considerado en la literatura (Harris, 1973; Barceló & Solís, 2010) tiene la condición de poner las expresiones de concentración en términos de observables λ en forma de cociente para eliminar los

factores de proporcionalidad. En este artículo se derivan las ecuaciones de velocidad en términos de observables relacionando la gráfica de la curva de concentración molar en función del tiempo con la gráfica de observable en función del tiempo Figura 1 y Figura 2.

En la Figura 1 por correlación se observa que la concentración inicial de A (CA_0) es proporcional a la diferencia del valor del observable al inicio de la reacción ($\lambda_{A,0}$), y en el tiempo infinito cuando la reacción ya no avanza ($\lambda_{A,\infty}$). En la Ecuación 1 se muestra la equivalencia para el consumo del reactivo A. De la misma Figura se observa que la concentración de A en el tiempo (CA_t o CA) es proporcional a la diferencia entre el observable en el tiempo ($\lambda_{A,t}$) y el observable en el tiempo infinito ($\lambda_{A,\infty}$). En la Figura 2 y Ecuación 2 se muestra la equivalencia para el consumo de A.

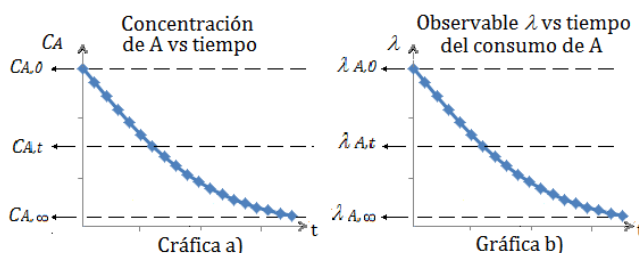


Figura 1. Gráfica a) Concentración del reactivo A en el tiempo. Gráfica b) Concentración del reactivo A en el tiempo en términos del observable λ . CA

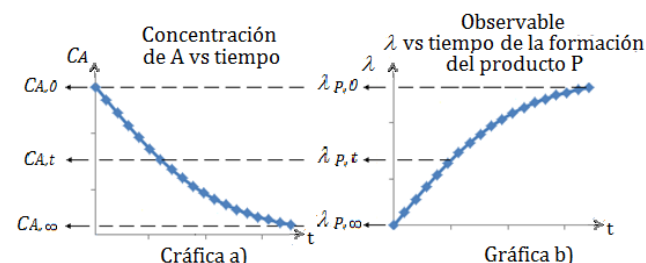


Figura 2. Gráfica a) Concentración del reactivo A en el tiempo. Gráfica b) Concentración del producto A en el tiempo en términos del observable λ

$$CA_0 \propto \lambda_{A,0} - \lambda_{A,\infty} \quad \text{Ec. 1}$$

$$CA_t = CA \propto \lambda_{A,t} - \lambda_{A,\infty} \quad \text{Ec. 2}$$

En las Ecuaciones 3 y 4 se muestra la equivalencia entre la concentración de A en el tiempo cero y en el tiempo t para el producto P en función de observables.

$$CA_0 \propto \lambda_{P,\infty} - \lambda_{P,0} \quad \text{Ec. 3}$$

$$CA_t = CA \propto \lambda_{P,\infty} - \lambda_{P,t} \quad \text{Ec. 4}$$

La Figura 3 muestra las gráficas a) y b) que relacionan a la conversión X del reactivo A y su relación con su

observable λ en una reacción bidireccional o reversible, cuya conversión final está en equilibrio dinámico X_e .

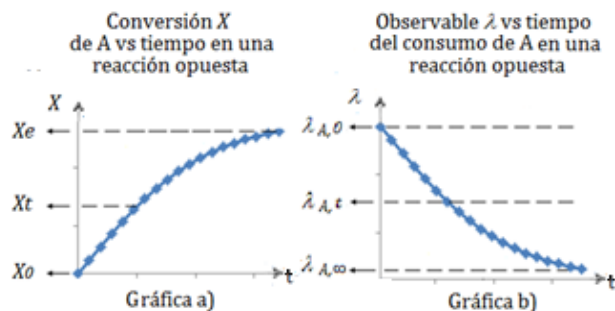


Figura 3. Gráfica a) Concentración del reactivo A en términos de la conversión X . Gráfica b) Conversión del producto A en el tiempo en términos del observable λ , para una reacción opuesta o bidireccional $A \leftrightarrow P$

La Ecuación 5 muestra la relación entre la conversión X del reactivo A, a cualquier tiempo y el observable. La Ecuación 6 muestra la relación entre la conversión en el equilibrio X_e y el observable.

$$X \propto \lambda_{A,0} - \lambda_{A,t} \quad \text{Ec. 5}$$

$$X_e \propto \lambda_{A,0} - \lambda_{A,e} \quad \text{Ec. 6}$$

Tabla 1. Ecuaciones de velocidad para la reacción $A \rightarrow P$ o $A \leftrightarrow P$, en términos de la concentración y en términos del observable del reactivo A o del producto P

Tabla 1. Ecuaciones de velocidad para la reacción $A \rightarrow P$ o $A \leftrightarrow P$, en términos de la concentración y en términos del observable del reactivo A o del producto P

| Orden | Ecuación de velocidad integrada en función de: | | |
|----------------|--|---|---|
| | La concentración A o conversión X | Del observable del reactivo A | Del observable del producto P |
| Uno | $\ln(CA/CA_0) = -kt$ | $\ln[(\lambda_{A,0} - \lambda_{A,\infty}) / (\lambda_{A,t} - \lambda_{A,\infty})] = kt$ | $\ln[(\lambda_{P,\infty} - \lambda_{P,0}) / (\lambda_{P,t} - \lambda_{P,0})] = kt$ |
| Uno reversible | $\ln[X_e / (X_e - X)] = (k CA_0 / X_e) t$ | $\ln[(\lambda_{A,0} - \lambda_{A,e}) / (\lambda_{A,t} - \lambda_{A,e})] = (k CA_0 / X_e) t$ | $\ln[(\lambda_{A,e} - \lambda_{A,0}) / (\lambda_{A,t} - \lambda_{A,0})] = (k CA_0 / X_e) t$ |
| Dos | $(CA_0 - CA) / CA = CA_0 kt$ | $(\lambda_{A,0} - \lambda_{A,t}) / (\lambda_{A,t} - \lambda_{A,\infty}) = CA_0 kt$ | $(\lambda_{P,t} - \lambda_{P,0}) / (\lambda_{P,\infty} - \lambda_{P,t}) = CA_0 kt$ |

$$*X_e - X = \lambda_{A,t} - \lambda_{A,e}$$

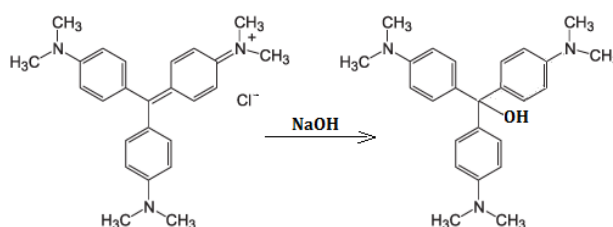
La ecuación de velocidad para cualquier reacción química debe determinarse de forma experimental lo que lleva a errores inherentes a la experimentación: por el método empleado, el instrumento y el observador. La aplicación de un ajuste estadístico en observables, como se ha reportado en otros artículos sobre la pertinencia de ajustar datos experimentales (Fernández et al., 2015) tiene como objetivo obtener resultados más cercanos a los esperados.

Metodología

Los datos del observable y tiempo se reportan para las siguientes reacciones

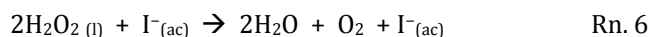
A) Mutarrotación del π -bromonitroalcanfor llevada a cabo en cloroformo a 14°C. Reacción 4

B) Cinética de una reacción química seguida colorimétricamente para verificar un mecanismo de reacción. Hidroxilación del cristal violeta CV. Reacción 5

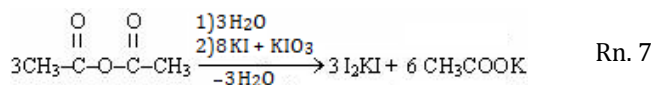


Rn. 5

C) Cinética de una reacción catalizada de agua oxigenada H_2O_2 . Reacción 6



D) Cinética de una reacción de pseudoprimer orden seguida por el método colorimétrico. Reacción 7



Los valores para: A) se obtuvieron de la literatura (Chang, 2002) Tabla 2. Para B) Tabla 4, C) Tabla 5 y D) Tabla 8, se tomaron de los resultados de los alumnos del Laboratorio de Cinética y Catálisis del "Manual de Prácticas de Cinética y Catálisis" (Ávila et al., 2012).

Resultados y discusión

A) La Tabla 2 presenta los datos de rotación óptica α y tiempo de la mutarrotación del π -bromonitroalcanfor

Tabla 2. Datos de tiempo y ángulo de rotación óptica α de una reacción bidireccional. Mutarrotación del π -bromoalcanfor

| Tiempo [horas] | Rotación óptica α [grados] |
|------------------------------|-----------------------------------|
| En el tiempo cero α_0 | 189 |
| 3 | 169 |
| 5 | 156 |
| 7 | 146 |
| 24 | 84.5 |
| 72 | 37.3 |
| En el equilibrio α_e | 31.3 |

La mutarrotación es un ejemplo de reacción bidireccional de orden 1 en ambos sentidos ($A \leftrightarrow B$). Se

sigue polarimetricamente por el cambio de los ángulos de rotación óptica α .

Aplicando los datos a la ecuación de velocidad integrada en términos del observable α para la cinética bidireccional Ecuación 7, se obtiene el valor de la constante $K=k+k'$ con un coeficiente de correlación de 1. Tabla 3.

$$\ln[(\alpha_0 - \alpha_e)/(\alpha_t - \alpha_e)] = Kt \quad \text{Ec. 7}$$

Tabla 3. Ecuación de velocidad integrada 7 en términos del observable α , el valor de K y el coeficiente de regresión

| Ecuación de regresión lineal de la velocidad integrada Ec. 7 | $K = k + k'$ | Coeficiente de regresión R^2 |
|--|--------------|--------------------------------|
| $y = 0.0454t + 0.0015$ | 0.0454 | 1 |

La Figura 3 muestra el gráfico que ajusta la Ecuación 7

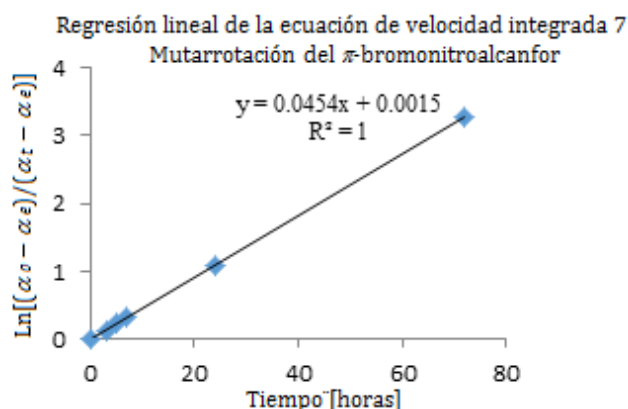


Figura 3. Recta ajustada de la cinética seguida con observable α de la mutarrotación del π bromonitroalcanfor

B) La Tabla 4 presenta los datos de absorbancia y tiempo de la hidroxilación del CV con la base NaOH (C_B)

TABLA 4 $C_{CV} = 5 \times 10^{-4} M$, $C_B = 2.5 M$

| CORRIDA 1, CV + 1 gota de base | | | CORRIDA 2, CV + 2 gota de base | | |
|--------------------------------|-------|---------------|--------------------------------|-------|---------------|
| Tiempo (min) | Abs | Pend. inicial | Tiempo (min) | Abs | Pend. inicial |
| 0 | 2,492 | m°_1 | 0 | 2,504 | m°_2 |
| 4 | 2,084 | -0,102 | 4 | 1,696 | -0,202 |
| 8 | 1,782 | | 8 | 1,148 | |
| 12 | 1,52 | | 12 | 0,760 | |
| 16 | 1,205 | | 16 | 0,511 | |
| 20 | 1,076 | | 20 | 0,358 | |
| 24 | 0,923 | | 24 | 0,264 | |
| 28 | 0,872 | | 28 | 0,208 | |

En la Figura 4 se muestra el gráfico de absorbancia vs tiempo de la disminución del color del CV cuando 2.5 mL van reaccionando con la base NaOH (1 y 2 gotas).

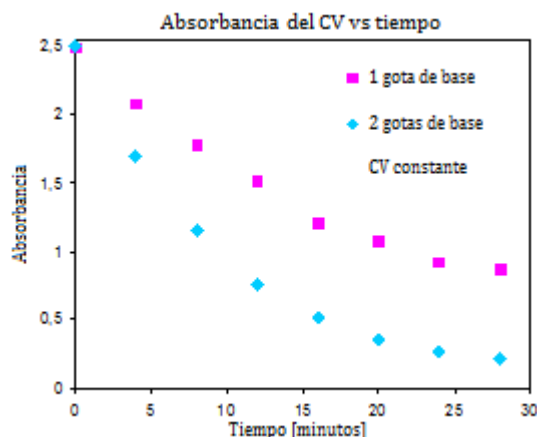


Figura 4. Variación de la absorbancia del CV cuando reacciona con NaOH. En rosa con 1 gota de base, en azul con 2 gotas

Se observa que al duplicar la concentración de la base C_B , se duplica la pendiente inicial m^0 (cambio de absorbancia/tiempo), así que la base interviene en la reacción con un orden parcial de 1. El orden global de la reacción es de orden 2. La ecuación de velocidad de la hidroxilación del CV es la Ecuación 8 confirmando la cinética concertada con intermediario tetraedral.

$$\text{Velocidad} = kC_{CV}C_B \quad \text{Ec. 8}$$

C) La Tabla 5 muestra los datos de cambio de presión en el tiempo de la descomposición catalizada del H_2O_2

Tabla 5

| Tiempo [s] | P [Mm Hg] |
|------------|-----------|
| 0 | 585.00 |
| 95 | 588.76 |
| 190 | 591.76 |
| 285 | 597.62 |
| 80 | 601.53 |
| 475 | 606.04 |
| 570 | 609.04 |
| 665 | 612.80 |
| 760 | 615.80 |
| 855 | 618.81 |
| 950 | 621.06 |
| 1045 | 624.07 |
| 1140 | 624.82 |
| 1235 | 626.32 |
| 1330 | 628.57 |
| 1425 | 629.32 |
| 1520 | 630.83 |
| 1615 | 631.58 |
| 1710 | 632.33 |

En la Figura 5 se muestra el gráfico de la presión y el tiempo de la descomposición catalítica del H_2O_2 ajustada con el método estadístico de Regresión Logística (Fernández et al., 2015)

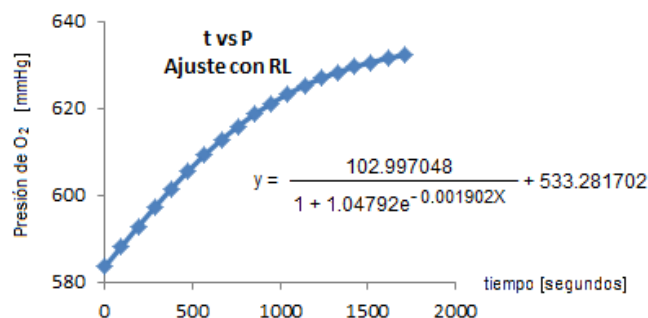


Figura 5. Curva presión de oxígeno vs tiempo de la reacción $2\text{H}_2\text{O}_{2(l)} + \text{I}^-_{(ac)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$ ajustada con el método de Regresión Logística RL

En la Tabla 6 se calcula el logaritmo natural LN de las presiones ajustadas (leídas de la Figura 5 o calculadas con la ecuación de RL) para una cinética de orden 1 con observable.

Tabla 6

| Tiempo [s] | Presión de O_2 ajustada P [mmHg] $y = \frac{102.997048}{1 + 1.04792e^{-0.001902X}} + 533.281702$ | $\text{LN} \frac{P_f - P_0}{P_f - P}$ |
|------------|--|---------------------------------------|
| 285 | 597.28 | 0.3305 |
| 380 | 601.55 | 0.4608 |
| 475 | 605.58 | 0.6014 |
| 570 | 609.33 | 0.7527 |
| 665 | 612.77 | 0.9151 |
| 760 | 615.88 | 1.0892 |
| 855 | 618.68 | 1.2763 |
| 950 | 621.16 | 1.4781 |

$P_0 = 583.58 \text{ mm Hg}$ $P_f = 632.27 \text{ mm Hg}$

La Tabla 7 muestra el cálculo de la constante de velocidad k a través del observable presión del oxígeno de la descomposición del H_2O_2 catalizada con yoduro, por el método integral y los datos de presión de la curva P y T ajustada con la regresión logística RL y la calculadora científica Texas Voyage™ 200 (Fernández & González, 2015; Texas instruments, 2004) Figura 5.

Tabla 7

| Ecuación ajustada $\text{LN} \frac{P_f - P_0}{P_f - P} \text{ vs. } t$ | k [s^{-1}] |
|---|----------------------------|
| $y = 0.0017x - 0.2$ $R^2 = 0.9949$ | 0.0017 |

D) La Tabla 8 muestra los datos de absorbancia y tiempo de la reacción de hidrólisis de una gota de anhídrido acético disuelto en una celda del espectrofotómetro Genesys en 2.5 mL de H_2O_2 un pequeño cristal de yoduro y otro de peryodato, reacción de pseudoprimer orden. Se sigue la absorbancia del I_2KI

Tabla 8. Datos de absorbancia y tiempo de la hidrólisis de una gota de anhídrido acético, y un cristal de I^- y otro de IO_3^- Serie 2 rosa en la Figura 6

| Tiempo [seg] | Absorbancia [A_t] |
|--------------|-----------------------|
| 0 | 0,000 |
| 90 | 0,206 |
| 180 | 0,560 |
| 270 | 0,925 |
| 360 | 1,230 |
| 450 | 1,440 |
| 540 | 1,560 |
| 630 | 1,660 |
| 720 | 1,720 |
| 810 | 1,760 |
| 900 | 1,800 |
| 960 | 1,850 |
| 990 | 1,850 |
| 1,080 | 1,850 A_f |

En la Figura 6 se observan graficados en puntos azules los datos de absorbancia A y tiempo t de la reacción de hidrólisis del anhídrido acético, reacción de pseudoprimer orden, alcanzando el equilibrio demasiado rápido. En puntos rosas la cinética con una gota de anhídrido, un cristal de yodo y otro de yodato, la reacción se hace lo suficientemente lenta para aplicar el método integral de primer orden con la absorbancia del triyoduro formado I_3^- (I_2KI) como observable.

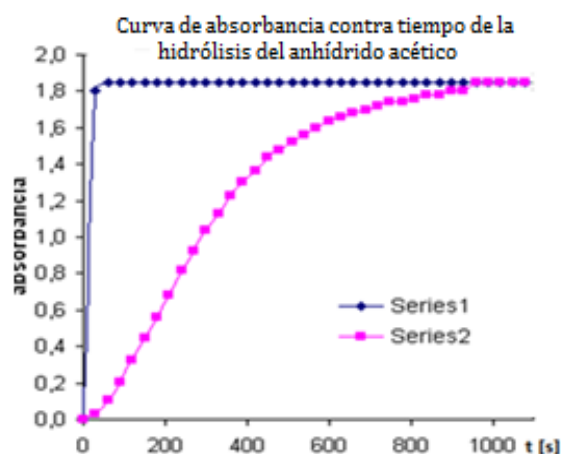


Figura 6. Absorbancia A del I_3^- formado en la hidrólisis del anhídrido acético. Reacción de pseudoprimer orden

En la Figura 7 se muestra la curva ajustada linealmente $\text{LN} [A_f / (A_f - A)]$ contra el tiempo de reacción (cinética de pseudoprimer orden).

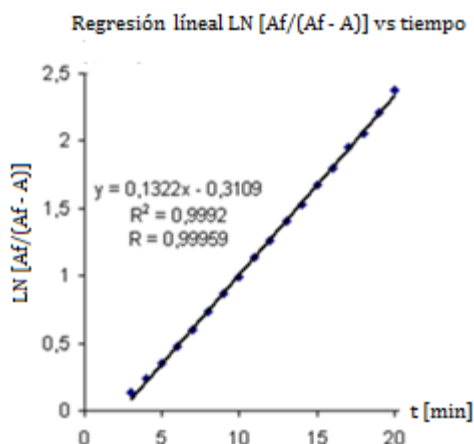


Figura 7. Ecuación y curva del ajuste para una cinética de pseudoprimer orden seguida con el cambio de absorbancia, en la hidrólisis del anhídrido acético.

El coeficiente de correlación de 0.99959 del ajuste LN de la absorbancia final A_f entre la diferencia absorbancia final A_f y absorbancia en el tiempo A_t contra el respectivo tiempo, confirma la cinética de pseudoprimer orden.

Conclusiones

1. En este artículo se rescata el concepto de observable con ejemplos de reacciones que se monitorean con la rotación óptica, la absorbancia y la presión que son métodos indirectos de medir el cambio de concentración en el tiempo de reactivos o productos.
2. El uso de observables implica un instrumento que bien calibrado evita el error humano en la medición de la concentración, la cual es más exacta
3. La cinética se monitorea con mayor agilidad
4. Se evita el lavado de gran cantidad de material de vidrio
5. Las cinéticas son más limpias
6. Se evita el paso del cálculo de la concentración a partir de su relación con el observable por lo que hay ahorro de tiempo
7. El ajuste de las curvas de concentración con métodos estadísticos (no aplicados en los textos de cinética) mejoran el ajuste de datos, haciendo más significativo el aprendizaje
8. El tratamiento cinético con observables y ajustes estadísticos desarrollan competencias para el tratamiento de datos y uso de métodos fisicoquímicos indirectos.

Referencias

- Ávila J. M., Corral L. E., Fernández S. L., Solís C. H. E. (2012) Manual de prácticas de Cinética y Catálisis. 1ª Ed. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, p. 44-49. México. Recuperado el 3 de junio del 2016, de http://www.academia.edu/14750289/MANUAL_DE_PR%C3%81CTICAS_DE_CIN%C3%89TICA_Y_CAT%C3%81LISIS
- Barceló, Q. I., Solís, C. H. (2010). Cinética y Catálisis de las Reacciones Químicas en Fase Homogénea. 1ª Ed. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, pp. 37-41. México. Recuperado el 3 de junio del 2016, de zaloamati.azc.uam.mx/bitstream/handle/.../Cinetica_y_catálisis.pdf?...4
- Brown, T. L, LeMay, H. E. Jr., Bursten, B E. (1998). Química la Ciencia Central. 7a. Ed. PRENTICE HALL, México.
- Ball, D. W. (2004). Fisicoquímica. 1sd edition. Thomson Learning, México D.F.
- Chang, R. (2002). Química. 7a. Ed. MCGRAW-HILL INTERAMERICANA EDITORES, S. A. de C. V., México D.F., pp. 512-513.
- Fernández, S. L., Corral, L. E., Hernández, M. L., Pereyra, R. C., Soto T. M., Estrada, G. D. (2015). Técnicas de ajuste de las curvas de concentración en cinética química. *Tendencias en Docencia e Investigación en Química* Vol. 1, número 1: 323-329.
- Fernández-Sánchez, L., Corral-López, E., Estrada-Guerrero, D., González-Martínez, E., Hernández-Martínez, L., Soto-Téllez, M. L. (2015). Una aplicación del modelo de Regresión Logística en la Fisicoquímica experimental. *Av. cien. ing.* Vol. 6, número 2: 39-48. Sitio web: <http://www.redalyc.org/pdf/3236/323639772004.pdf>
- Fernández L., González E. (2015). Manejo y uso de aplicaciones de calculadora Voyage™ 200. Regresión logística aplicada a la Cinética Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México, D.F., México. Sitio web: <http://zaloamati.azc.uam.mx/handle/11191/2764>
- Harris, G. M. (1973). Cinética Química. Editorial Reverte, S. A., p. 47-49. España.
- Texas instruments U.S.A. 2004. Instructivo Titanium-89/Voyage™ 200 Guidebook. pp. 598, 910, 1021. Sitio web:



Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

<http://education.ti.com/es/latinoamerica/guidebook/details/es/FA1DC891957E4700B46A67255850C592/89>
ti